Experimentelle und theoretische Beiträge zur Photokinetik des Kohlenoxychlorides

Inaugural-Dissertation zur Erlangung
der philosophischen Doktorwürde der
Friedrich-Wilhelm-Universität Berlin

vorgelegt von

PAUL HARTECK

Tag der Promotion:12.10.1926

Wien 1926
Im Verlage des Verfassers
Druck von R. Spies & Co., Wien V, Straußengasse 16

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544324_0045

Experimentelle und theoretische Beiträge zur Photokinetik des Kohlenoxychlorides

Inaugural-Dissertation zur Erlangung
der philosophischen Doktorwürde der
Friedrich-Wilhelm-Universität Berlin

vorgelegt von

PAUL HARTECK

Referent: Bodenstein.
Korreferent: Stock.

Wien 1926
Im Verlage des Verfassers
Druck von R. Spies & Co., Wien V, Straußengasse 16

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin unter der persönlichen Leitung von Herrn

Professor Bodenstein

ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer für sein großes Wohlwollen, sein aufmunterndes Interesse und seine stete Hilfsbereitschaft meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck zu bringen.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

I. Einleitung 7
II. Versuchsanordnung 9
III. Ausführung der Versuche 11
IV. Lichtabsorption des Chlors 23
V. Theorie 25
Zusammenfassung 30
Literaturangabe 31

I. Einleitung.

Die Phosgenbildung im Licht aus Cl_2 und CO gehört zu den klassischen Reaktionen der Photochemie. Nichtsdestoweniger konnte man bis in die jüngste Zeit keine spezielleren Aussagen über den Reaktionsmechanismus machen. Das Einsteinsche Äquivalentgesetz sagt nur aus, daß pro $h\nu$ absorbiert je ein Molekül — in unserem Falle das Chlor — in einen angeregten Zustand gebracht wird. Ob dies nur im statistischen Mittel gilt, spielt bei vorliegender Arbeit keine Rolle. Es ist nun von größtem Interesse, festzustellen, was mit dem angeregten Chlor geschieht. Ob es als angeregtes Cl_2-Molekül reagiert oder ob es in Atome zerplatzt. Diese können mit Molekülen sehr reaktionsfähige Zwischenprodukte bilden, die man zwar nicht fassen kann, die aber für den Verlauf der Reaktion ausschlaggebend sein können. Wir werden sehen, daß bei der Phosgenreaktion Temperatur, O_2-Gehalt, ferner H_2O-Dampf auf die Reaktionsgeschwindigkeit und -ordnung von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Die Phosgenreaktion im Licht ist gegen geringste Verunreinigungen äußerst empfindlich. Falls Chlor oder Phosgen mit organischen Substanzen in Berührung kommen, etwa beim Strömen durch einen gefetteten Glashahn, so erhält man schlechtreproduzierbare Ergebnisse; die Reaktion zeigt eine Induktionsperiode und falls man nach einer Unterbrechung die Reaktion fortsetzt, läuft sie bedeutend langsamer. So sind denn auch die älteren Arbeiten von Chapmann und Gee, Meyer-Wildemann usw. keine geeigneten Grundlagen zur Aufstellung eines Reaktionsschemas gewesen.

Mit den verfeinerten photochemischen Hilfsmitteln und Arbeitsmethoden — ich nenne an dieser Stelle nur das Membranventil und das Quarzmanometer — wurde vor einigen Jahren in Hannover von Bodenstein und seinen Schülern die Untersuchung der Phosgenreaktion systematisch in Angriff genommen. „Bildung und Zerfall von Phosgen in der Wärme" wurde von M. Bodenstein und H. Plaut in der Zeitschr. f. physik. Chem., Band 110, veröffentlicht. Die Arbeiten meiner Vorgänger in Hannover und Berlin, die die Reaktion im Licht untersuchten, sind nicht veröffentlicht und daher nicht allgemein zugänglich. Ich will nun einen kurzen Überblick über die Ergebnisse und Erfahrungen machen, die auf meine Arbeit von Einfluß sind. Bütefisch fand bei seiner Phosgenuntersuchung im Licht eine Reaktionsordnung, die wir heute als überholt betrachten müssen. Er konnte aber mit Sicherheit die durch Chlor sensibilisierte Kohlensäurebildung feststellen. $2\,CO + O_2$ ($+ Cl_2$ als Sensibilisator) $= 2\,CO_2$.

Kahle bestätigte im wesentlichen die gefundenen Ergebnisse. Er konnte aber keine Gesetzmäßigkeit für die CO_2-Bildung auffinden. Die Arbeiten von Süssenguth und Heisenberg sind für vorliegende Untersuchungen von grundlegender Wichtigkeit gewesen. Süssenguth gelang es als erstem, die Phosgenreaktion bei Zimmertemperatur im Licht ohne jedwede Induktion zu erhalten. Seine Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit lautet: $\frac{dCOCl_2}{dt} = k\,[Cl_2]^{\frac{3}{2}} . [CO]^{\frac{1}{2}}$. Er deutet sie auch theoretisch, indem er annimmt, daß die Reaktion über Cl_3 läuft und das angeregte Cl_2 teilweise durch CO desaktiviert wird. Führt man die Rechnung durch, so kommt man zu dem experimentellen Ergebnis. Die Formel fand eine Bestätigung über ein weites Konzentrationsintervall. Sie versagte nur bei Monochromaten und daher auch bedeutend schwächerem Licht. Als Lichtfilter wurde Naphtholgelb in Wasser verwendet. Die nach obiger Formel berechneten Konstanten fallen ab. Vielleicht hat dies seinen Grund in der etwa zehnmal so großen Versuchsdauer. Er untersuchte auch die Hemmung durch O_2. Durch 0,1 *mm* O_2 wird die Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich auf die Hälfte herabgedrückt. Durch die chlorsensibilisierte Kohlensäurebildung wird der Sauerstoff bald verbraucht und die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann wieder normal. Zwischen der Reaktion im Licht und der von Bodenstein und Plaut im Dunkeln besteht insofern eine sehr schöne Übereinstimmung, da ja beide über Cl_3 laufen. Durch die Ergebnisse von Heisenbergs Arbeit wurde eine andersartige Reaktion für höhere Temperaturen im Licht wahrscheinlich gemacht. Heisenberg fand, daß bei steigender Temperatur der Sauerstoffzusatz immer weniger hemmt und daß bei zirka 300° C seine Anwesenheit sich nicht sehr bemerkbar macht. Bei etwas tieferen Temperaturen bleibt eine weitere Sauerstoffzugabe ohne Einfluß, wenn etwa 10 *mm* O_2 schon beigemischt waren. Er findet eine Reaktionsgeschwindigkeit, welche durch die Gleichung $\frac{dCOCl_2}{dt} = [Cl_2]^2\,[CO]$ wiedergegeben wird. Allerdings sind seine Versuche nicht frei von Induktionen; ferner fallen seine Konstanten etwas ab. Hier setzte nun meine Arbeit ein. Ich übernahm teilweise die Apparatur von Heisenberg, wofür ich mich auch an dieser Stelle bedanken möchte. Mein Ziel war eine Theorie der Phosgenreaktion aufzustellen, der sich alle experimentellen Befunde (soweit sie Berücksichtigung verdienen) einordnen ließen. Ich mußte mich daher zuerst vergewissern, ob sich die angegebenen Versuchsergebnisse realisieren ließen. Es dürfte nicht überflüssig sein, daß ich, bevor ich in die Einzelheiten eingehe, kurz die Gesichtspunkte darstelle, von denen geleitet ich die verschiedenen Versuche unternahm. Zunächst überprüfte ich die Arbeiten von Süssenguth und Heisenberg. Nach Süssenguth ist die Reaktionsgeschwindigkeit der sich im Licht einstellenden Chloratomkonzentration proportional. Sie muß daher

der Wurzel der Lichtintensität proportional sein. Falls bei Heisenberg die Reaktion über Chlormoleküle läuft — eine Theorie hatte er nicht gegeben — so muß die Reaktionsgeschwindigkeit der Intensität proportional sein. Das Experiment entschied bei Süssenguth für Chloratome, bei Heisenberg für Chlormoleküle. Ferner variierte ich die Konzentrationen bei der Überprüfung der Heisenbergschen Gleichung beträchtlich. Aber auch dies änderte an der Gleichung nichts. Durch die Untersuchung der Trockenreaktion erhoffte ich Aufschlüsse über den Zusammenhang der Formeln von Süssenguth und Heisenberg zu erhalten. Bei äußerster Trocknung sollte nämlich nach Tramm die $COCl_2$-Bildung bedeutend langsamer vonstatten gehen. Ich konnte den Effekt bestätigen; die Ordnung ist allerdings nur mit einiger Sicherheit festgestellt; es ist dieselbe, die Heisenberg bei hoher Temperatur findet. Eine Reihe von Versuchen widmete ich der Behauptung Weigerts, daß das Phosgengleichgewicht durch Belichten nicht verschoben werden soll. Falls Licht nur eine Chloratomkonzentrationserhöhung bewirkt, ist die Tatsache erklärlich. Nach den Messungen von Heisenberg und mir läuft aber gerade bei höherer Temperatur die Phosgenreaktion über Moleküle, eine Tatsache, die das Resultat Weigerts ganz unerklärlich macht. Weigert stellte seine Versuche bei zirka 500° C an. Ich wählte ein Temperaturgebiet, bei dem in der Nähe des Gleichgewichtes Dunkel- und Lichtreaktion etwa gleich groß waren. Das entsprach einer Temperatur von etwa 345° C. Ich konnte daher auch die Lichtreaktion nach der Heisenbergschen Formel neben der Dunkelreaktion verfolgen. Trotzdem gelangte ich zu demselben Ergebnis. Auf die Einzelheiten werde ich im Laufe der Arbeit noch zu sprechen kommen.

II. Versuchsanordnung.

(Mit der nun beschriebenen Apparatur machte ich alle Versuche, ausgenommen die beiden Trockenversuche.)

a) Apparatur.

Der Ofen, in dem das zu belichtende Reaktionsgefäß sich befand, bestand aus einem 2 *cm* starken Aluminiumkasten, der nach unten offen war. Seine vertikalen Flächen waren mit Eisendraht umwickelt und mit diesem Widerstande konnte er bis gegen 400° C erhitzt werden. Er stak in einem Eisenkasten und war inwendig mit Diatomitsteinen ausgekleidet. Nach unten hin war er nur durch eine wasserklare Glimmerplatte verschlossen. Durch diese wurde das Reaktionsgefäß belichtet. Es war ungefähr 25 *cm* vom Glimmer entfernt und in dieser Gegend betrug der Temperaturgradient pro Zentimeter bei einer Ofentemperatur von 350° C 2° C. Das Gefäß war aus hellem Quarz geblasen. Es hatte ein Volumen von 275 cm^3, war flach mit angerundeten Kanten; seine Maße betrugen $3 \times 5 \times 21$ *cm*. Das Prinzip bei diesen Versuchen besteht darin, daß die bei der Phosgenbildung auftretende Druckabnahme

($Cl_2+CO = COCl_2$) manometrisch verfolgt wird, woraus sich natürlich leicht die Reaktionsgeschwindigkeit berechnen läßt. Das Gefäß stand in Verbindung mit einem Quarzmanometer, welches ein Nullpunktinstrument war; an einem Quecksilbermanometer konnte man nach Abzug der Nullpunktkorrektur den Druck ablesen. Durch ein Mikroskop von Zeiss konnte er sehr genau abgelesen werden. Da bei schnellaufenden Reaktionen der Nullpunkt nicht so leicht einzustellen ist, so genügt es, nur ziemlich genau einzustellen und die kleine Differenz, welche in Skalenteilen sehr leicht abzulesen ist, in Rechnung zu setzen. Ein Skalenteil am Okularmikrometer entsprach 0,75 *mm* Hg. Übrigens war die Genauigkeit der Ablesung durch die Genauigkeit des Quecksilbermanometers bestimmt. Eine zweite capillare Leitung führte zu einem Messingmembranventil [1]). Die schädlichen Räume brauchten nicht berücksichtigt zu werden, da sie zirka 1% betrugen, insbesondere da man es leicht so einrichten konnte, daß das im Überschuß vorhandene Gas die schädlichen Räume füllte. Neben dem Reaktionsgefäß befand sich die Lötstelle eines Silber-Konstantan-Thermoelementes. Die elektromotorische Kraft wurde mit einem Präzisionsmillivoltmeter gemessen, mit dem man leicht eine Temperaturschwankung von weniger als 1° feststellen konnte. Als Lichtquelle diente eine 550 Watt gasgefüllte Soffitenlampe für 220 Volt. Der Glühfaden lag parallel dem Reaktionsgefäß. Um in einzelnen Fällen die Lichtintensität meßbar verändern zu können, war zwischen Lampe und Reaktionsgefäß eine Blendenvorrichtung eingebaut. Sie bestand aus zwei parallelen Milchglasscheiben, zwischen die die Blenden aus Zinkblech geschoben werden konnten. Durch sorgfältig ausgemessene, je gleich große Ausschnitte konnte das Licht in gewünschter Intensität durchgelassen werden. Ich benutzte Blenden, welche Lichtintensität im Verhältnis 1 : 2,73 durchließen. Natürlich konnte auch ganz verdunkelt werden. Ich konnte daher die Lampe auch während des Füllens mit den Gasen brennen lassen, wodurch selbst geringe Temperaturschwankungen vermieden werden.

b) Die verwendeten Gase.

Das Chlor entnahm ich einer Chlorbombe, welche durch ein Messingmembranventil verschlossen war. Das Chlor war sehr rein und wurde unter sorgfältiger Vermeidung von organischen Substanzen, insbesondere Hahnfett, in das Reaktionsgefäß geleitet. Um den schädlichen Raum des Ventils zu vermeiden, war es nicht direkt in das Reaktionsgefäß, sondern an die CO-Leitung angeschlossen.

Das Kohlenoxyd, dessen Reinheit für die Versuche besonders entscheidend ist und dessen Verunreinigungen sowohl organischer Natur als auch vor allem Sauerstoff sein können, stellte ich

[1]) Form wie bei Bodenstein und Dux, Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 1913, 297, aber nicht aus Platin, sondern aus Messing mit Stahlkonus.

aus 98% chemisch reiner Ameisensäure von Kahlbaum her, indem ich sie bei Eis-Kochsalz-Kühlung mit konzentrierter Schwefelsäure vermischte. Ich spülte dann die Leitungen und das Gasometer stundenlang mit Kohlenoxyd aus und füllte schließlich das Schwefelsäuregasometer. Kohlenoxyd ist auf diese Art nicht so leicht herzustellen, wie wenn man Ameisensäure allmählich in Schwefelsäure eintropfen läßt. Dafür ist es aber reiner, sowohl wegen der tiefen Entwicklungstemperatur, als auch wegen Vermeidung des mit der Ameisensäure in geringen Mengen immer wieder zugeführten Sauerstoffes.

Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen und über Schwefelsäure in einem Gasometer aufbewahrt. Kleine Mengen von Stickstoff waren nicht störend.

III. Ausführung der Versuche.

Das Reaktionsgefäß wurde vor jedem Versuch mit Chlor einige Male ausgespült. Falls keine Versuche im Gange waren, ließ ich es mit Chlor gefüllt stehen. Ich konnte das Gefäß mit einer Wasserstrahlpumpe evakuieren, ferner mit einem Diffusionsaggregat. Vielleicht war dies mit der Grund, daß ich nie Induktionen zu verzeichnen hatte. Das Zünden der Lampe verursachte eine Temperatursteigerung im Ofen; bei Zimmertemperatur betrug sie 30° C; bei hoher nur einen Bruchteil. Je nachdem ich nun einen Versuch bei Zimmertemperatur oder bei hoher machte, mußte die Lampe dementsprechend früher gezündet werden. Bei den Versuchen bei hoher Temperatur konnte man durch Widerstandsänderung des elektrischen Ofens es leicht erreichen, daß das Wärmegleichgewicht sich schneller einstellte. Bei den Versuchen bei Zimmertemperatur mußte ich bei dieser Versuchsanordnung so lange warten, bis sich die maximale Temperatur eingestellt hatte. Die Dauer der einzelnen Versuche schwankte zwischen 30 Minuten und 7 Tagen. Es wurden also sehr große Anforderungen an den Metallhahn gestellt. Er war in der Tat absolut dicht.

Erklärung der Tabellen.

t = verflossene Gesamtzeit in Minuten.

k_1, k_2, k_3 = Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit;

$$\frac{dCOCl_2}{dt} = k_1 [CO] . [Cl_2]^2;$$

$$\frac{dCOCl_2}{dt} = k_2 [CO]^{\frac{1}{2}} . [Cl_2]^{\frac{3}{2}};$$

$$\frac{dCOCl_2}{dt} = k_3 [CO] . [Cl_2]^{\frac{3}{2}},$$

$[Cl_2]$, $[CO]$, $[O_2]$ = Konzentrationen der Gase in Millimeter;

$-\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$ = Phosgenbildung pro Minute in Millimeter.

Bl = Blende $\left(1 \text{ und } \frac{1}{2{,}73}\right)$.

Da Heisenberg wider Erwarten eine Reaktionsgeschwindigkeit für hohe Temperaturen im Licht gefunden hat, die anderer Ordnung ist als die bei Zimmertemperatur und die Wärmereaktion, so variierte ich die Konzentrationen beträchtlich, um feststellen zu können, ob nicht etwa nur durch einen algebraischen Ausdruck eine andere Reaktionsordnung vorgetäuscht würde; ferner variierte ich die Lichtintensität. Falls also die Reaktion über Cl-Atome bzw. Cl_3 liefe, müßte die Reaktionsgeschwindigkeit der Wurzel der Intensität proportional sein. Da ich durch keine Induktionen und durch keine Deduktionen der Reaktionsgeschwindigkeit behindert war, so konnte ich über ein größeres Bereich die Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit feststellen.

Versuch 2.

$[O_2] = [12{,}5\ mm]$. T = 245° C.

t	[CO]	$[Cl_2]$	Bl	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$10^7 . k_1$	
0	254,5	323,6	1			
3	242,4	311,5	2,73	4,0	1,60	
6	232,9	302,0		3,2	1,43	
9	224,9	294,0		2,7	1,33	1,41 (3,84)
13	214,4	283,5		2,6	1,42	
				2,1	1,27	
16	208,0	277,1				
18	197,1	266,2		5,5	3,70	
20	187,9	257,0	1	4,6	3,48	3,74
				4,7	4,05	
22	178,5	247,6				
26	172,0	241,1		1,6	1,54	
31	165,8	234,9	1	$1{,}2_4$	1,29	
35	160,6	229,7	$\overline{2{,}73}$	$1{,}3_6$	1,47	1,41 (3,84)
42	153,4	212,5		$1{,}0_3$	1,35	

Wenn man nun noch das erste und dritte Mittel mit 2,73 multipliziert, so erhält man 3,84, 3,74, 3,84; die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Lichtintensität proportional. Die Änderung der Blenden bewirkte eine kaum meßbare Temperaturänderung im Reaktionsgefäße. (Vgl. auch Zeichnung auf Seite 21.)

Von den folgenden Versuchen sind je zwei Parallelversuche gemacht, um die Reduzierbarkeit zu zeigen.

Versuch 4.

$[O_2] = [8{,}0\ mm]$. T = 260° C.

t	[CO]	$[Cl_2]$	Bl	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$10^7 \cdot k_1$	
0	469,0	101,6				
3	465,0	97,6		1,33	2,87	
6	461,0	93,6		1,33	3,14	
9	457,0	89,6		1,33	3,46	
12	453,4	86,0		1,20	3,42	
15	451,0	83,6	1	0,80	2,46	
20	445,5	78,1	2.73	1,10	3,73	3,17
25	441,0	73,6		0,90	3,55	(8,65)
30	438,0	70,6		0,60	2,63	
35	435,0	67,6		0,60	2,87	
38	430,0	62,6		1,66	9,05	
42	425,0	57,6		1,25	8,70	
45	422,0	54,6		1,00	7,50	
50	417,0	49,6		1,00	8,78	
55	412,5	45,1		0,80	9,27	
60	409,5	42,1	1	0,60	7,68	8,30
65	406,5	39,1		0,60	8,92	
75	402,5	35,1		0,40	7,18	
85	399,0	31,6		0,40	9,13	
95	395,5	28,1		0,30	8,62	
110	392,5	25,1		0,20	7,19	
150	386,5	19,1		0,15	7,50	

Versuch 5.

$[O_2] = [8{,}0\ mm]$. T = 260° C.

t	[CO]	$[Cl_2]$	Bl	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$10^7 \cdot k_1$	
0	468,0	102,6				
3	464,0	98,6		1,33	2,82	
8	457,5	92,1		1,30	3,11	
13	451,5	86,1	1	1,20	3,38	3,11
18	446,5	81,1	$\frac{}{2{,}73}$	1,00	3,24	(8,50)
23	442,5	77,1		0,80	2,88	
28	438,5	73,1		0,80	3,25	
33	431,0	65,6		1,50	7,18	
38	424,0	58,6		1,40	8,48	
43	418,5	53,1		1,10	8,39	
48	414,0	48,6		0,90	8,38	
53	410,0	44,6	1	0,80	8,94	8,32
63	407,5	39,1		0,55	7,74	
73	199,5	34,1		0,50	9,34	
93	393,5	28,1		0,30	7,83	
113	389,0	23,6		$0{,}22_5$	8,64	

Wiewohl gegen Schluß der Reaktion das Verhältnis $[CO]:[Cl_2] = 15:1$ beträgt, bleibt dennoch die Konstante unverändert. Bei den nächsten beiden Versuchen verhält sich gegen Schluß $[CO:][Cl_2] = 1:15$; in dem Verhältnisintervall 1:225 ändert sich die Konstante um zirka 15%.

Versuch 6.

$[O_2] = [8{,}0\ mm] \cdot T = 260^0$ C.

t	[CO]	$[Cl_2]$	Bl	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$10^7 \cdot k_1$	
0	102,0	474,6				
2	91,5	464,1		$5{,}2_5$	2,46	
4	81,5	454,1		5,0	2,76	
6	72,0	444,6	$\frac{1}{2{,}73}$	$4{,}7_5$	3,06	
8	65,0	437,6		3,5	2,65	2,73
11	56,0	428,6		3,0	2,68	
15	46,5	419,1		$2{,}4_4$	2,65	
20	36,0	408,0		2,1	3,00	
25	28,0	408,6		1,60	3,01	

Versuch 7.

0	100,5	474,6				
2	89,0	463,1		$5{,}7_5$	2,69	
5	74,5	448,6		$4{,}8_5$	2,76	
9	61,0	435,1		3,4	2,49	
12	51,5	425,6	$\frac{1}{2{,}73}$	3,2	2,98	
15	44,5	418,6		$2{,}3_5$	2,68	2,77
24	29,5	403,6		$1{,}6_7$	3,24	
30	23,0	397,1		1,1	2,55	

Versuche dieser Art hatte ich in großer Anzahl gemacht. Wenn ich an der Apparatur etwas änderte oder neue Gasfüllungen herstellte, so konnte ich durch einen derartigen Versuch leicht überprüfen, ob alles in Ordnung sei.

Bei 330° C macht sich neben der Lichtreaktion die Dunkelreaktion bemerkbar. Bei der nämlichen Temperatur beginnt auch die Dissoziation des $COCl_2$ manometrisch verfolgbar zu werden. Weigert hatte gefunden, daß das Wärmegleichgewicht durch Licht nicht verschoben wird. Falls das Licht nur eine Cl-Atomvermehrung bewirken würde, wäre die Sache verständlich. Da nun aber beide Reaktionen nach verschiedenen Ordnungen laufen, so schien es nicht unberechtigt, dieses merkwürdige Ergebnis nachzuprüfen.

Versuch 21 *a*.

$[O_2] = [0{,}0\ mm]$. T = 365° C.

t	[CO]	$[Cl_2]$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$		$K_1\ 10^8$	$K_3\ 10^6$	
0	240,0	242,6					
4	235,5		1,12		8,3	1,28	
9	230,5		1,00		8,9	1,22	
25	216,0		0,91	8,4	8,2	1,23	1,21
44	201,0		0,79		8,8	1,27	
64	188,5		$0{,}62_5$		8,2	1,15	
86	177,5		0,50		8,1	1,10	
147	152,0		0,41		9,4	1,17	
179	142,5		$0{,}29_7$	9,6	9,0	1,10	1,13
244	127,0		$0{,}23_6$		9,4	1,10	
338	110,0		0,18		10,5	1,15	

Versuch 21 *b*.

$[O_2] = [0{,}0\ mm]$. T = 365° C.

t	[CO]	$[Cl_2]$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$		$K_1\ 10^8$	$K_3\ 10^6$	
0	240,0	242,6					
5	234,5		1,1		8,1	1,26	
11	228,5		1,0		8,1	1,23	
21	220,0		0,85		7,6	1,13	
30	212,5		0,83	8,5	8,2	1,23	1,25
45	200,0		0,77		8,8	1,28	
65	187,0		0,67		9,2	1,30	
87	174,5		0,57		9,7	1,31	
120	160,0		0,44		9,9	1,22	
143	151,0		0,39		10,4	1,30	
205	134,0		0,27	10,1	10,2	1,14	1,18
245	126,5		0,21		9,5	1,09	
345	110,0		$0{,}16_5$		10,3	1,17	

Parallelversuche nur im Dunkeln.

Versuch 22 *a*.

$[O\ ] = [0{,}0\ mm]$. T = 365° C.

t	[CO]	$[Cl_2]$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$K_3\ 10^7$	
0	240,0	242,6			
12	234,0		0,50	6,0	
36	220,5		0,56	7,7	
64	208,5		0,43	9,4	
119	189,0		0,35	7,0	6,8
168	175,5		$0{,}27_5$	6,1	
229	161,5		$0{,}23_6$	6,3	
339	128,5		$0{,}19_5$	7,8	

Versuch 22 *b*.

$[O_2] = [0{,}0\ mm]$. T = 365° C.

t	[CO]	$[Cl_2]$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$K_3\ 10^7$	
0	240,0	242,6			
4	237,5		$0{,}62_5$	7,1	
19	228,0		0,63	7,6	
25	224,5		0,58	7,5	
41	217,5		0,44	6,1	
51	213,5		0,40	5,8	
90	196,5		$0{,}43_5$	7,3	
120	184,5		0,40	8,0	
145	175,5		0,36	8,3	7,3
165	169,0		0,32	8,1	
185	163,0		0,30	8,5	
253	149,5		0,20	6,6	
290	143,0		$0{,}17_5$	6,9	
328	136,5		0,17	7,4	
433	122,5		0,13	6,9	
550	110,5		0,10	7,0	
794	90,4		$0{,}08_2$	8,2	

Bei den Versuchen 21 *a* und 21 *b* und 22 *a* und 22 *b* beträgt die Dunkelreaktion 55% der Licht- plus Dunkelreaktion. Dementsprechend steigen die Mittel der Konstanten des Versuches 21 *a* und 21 *b*, die nach K_1 berechnet sind, von 8,4 auf 9,6 bzw. von 8,5 auf 10,1, wogegen die nach K_3 berechneten Mittel von 1,21 auf 1,13 bzw. von 1,25 auf 1,18 fallen. Bei noch höheren Temperaturen könnte man nur messen, wenn man die Lichtintensität ungemein verstärken würde, denn die Wärmereaktion hat einen positiven, die Lichtreaktion einen negativen Temperaturkoeffizienten. Die folgenden Versuche sollten entscheiden, ob das Wärmegleichgewicht durch Belichten verschoben wird. Diese Versuche sind bei etwas niedrigerer Temperatur gemacht. Die Lichtreaktion läuft nämlich nach einer höheren Ordnung, und es war so erreicht, daß in der Nähe des Wärmegleichgewichtes beide Reaktionen ungefähr gleich schnell liefen. Bei noch tieferen Temperaturen hätte der Versuch zu lange gedauert und wäre das Gleichgewicht zu weit nach der Phosgenseite verschoben gewesen, um noch sichere Messungen machen zu können. Je nachdem sich das Gleichgewicht im Licht oder im Dunkeln eingestellt hatte, wurde die Lampe ausgedreht oder angezündet, um nachzuprüfen, ob sich das Gleichgewicht änderte. Durch geringes Schwanken der Temperatur konnte ich leicht bewirken, daß das Gleichgewicht sich einmal nach der $COCl_2$ Seite, das andere Mal nach der entgegengesetzten etwas verschob. Die Versuche dauerten bis zu acht Tagen. Die Lichtintensität war bei den Versuchen nicht immer die gleiche. Auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde nicht so sehr geachtet, weshalb die Konstanten stärker schwanken. Bei diesem Versuch ließ ich das Gleichgewicht im Lichte sich einstellen und drehte dann aus.

Versuch 23 *a*.

t	[CO]	[Cl_2]	$K_1 10^8$	345° C
0	240,0	242,6		
8	231,5		6,9	
8	225,0		5,6	
9	219,5		7,5	
12	210,5		7,7	
12	202,5		7,2	
16	193,5		5,5	
55	174,5		4,0	
35	167,5		5,2	
50	156,5		5,3	
87	141,5		6,7	
46	133,5		6,5	
34	128,5		6,5	
73	119,5		6,7	
90	110,5			
24 Stunden	56,5			
24 ,,	45,5			
24 ,,	36,0			
24 ,,	32,0			
24 ,,	31,5	34,1		

Es wurde nun das Licht ausgedreht. Natürlich mußte nun der Widerstand geändert werden, um die Temperaturkonstanz zu wahren. Das Gleichgewicht änderte sich aber nicht. Das nämliche Ergebnis lieferten die weiteren Versuche. Falls sich das Gleichgewicht im Dunkeln eingestellt hatte, wurde das Licht gezündet und auf Temperaturkonstanz geachtet.

Bei diesem Versuch ließ ich das Gleichgewicht im Dunkeln sich einstellen und zündete dann an.

Versuch 23 *b*.

t	[CO]	[Cl_2]	$K_3 10^7$	345° C
0	240,0	242,6		
14	234,4		4,5	
15	229,8		3,8	
15	225,1		4,0	
25	218,2		3,8	
18	212,4		4,7	
39	202,0		4,3	
68	189,5		3,5	
75	176,4		3,9	
45	169,2		4,1	
9 Stunden	113,5			
24 ,,	33,4			
24 ,,	30,8			
24 ,,	30,4	32,6		

Nun wurde verfahren, wie es bei Versuch 23 *a* angegeben wurde.

Damit die Reaktion schneller laufe, wurde bei den Versuchen 24 *a*, 24 *b* und 24 *c* mit größeren Konzentrationen gearbeitet. *a* und *b* sind Parallelversuche, *c* orientiert über die Reaktionsgeschwindigkeit in der Wärme.

Versuch 24 *a*.

t	[CO]	[Cl_2]	$K_1 10^8$	345° C
0	350,0	352,6		
5	340,0			
10	318,3		6,8	
10	298,3		6,9	
10	281,5		6,9	
10	267,2		6,9	7,2$_5$
10	255,0		7,1	
10	244,0		6,9	
10	234,6		8,0	
20	216,3		8,5	
20	201,0		8,3	
20	189,0		8,6	
20	178,5		8,5	
30	165,5		6,9	
60	149,5		6,7	7,7
65	136,8		6,8	
68	126,5		7,4	
80	116,0		8,3	
75	107,7			

24	Stunden	45,9	24	Stunden	38,0	24	Stunden	35,5
24	„	41,0	24	„	35,5	24	„	36,0; 38,6

Und nun wurde wie bei Versuch 23 *a* verfahren.

Versuch 24 *b*.

t	[CO]	[Cl_2]	$K_1 10^8$	345° C
0	350,0	352,6		
15	320,3		7,1	
18	285,3		6,8	
15	264,3		7,4	7,3
15	245,3		8,0	
75	185,8		8,5	
40	167,3		8,9	
85	140,3		8,8	8,5
75	125,1		7,5	
115	111,3		8,7	
195	93,3			
95	85,7			

t	[CO]	[Cl_2]	$K_1 10^8$	345° C
24 Stunden	50,8			
24 „	43,8			
24 „	39,8			
24 „	35,8	38,4		
24 „	38,8	38,4		

Und nun wurde wieder wie bei Versuch 23 *a* verfahren.

Versuch 24 *c*.

t	[CO]	[Cl_2]	$K_3 10^7$	345° C
0	350,0	352,6		
10	342,0		3,6	
20	324,3		4,3	
20	310,3		3,9	
30	291,8		4,0	
67	257,5		4,1	4,0
75	229,3		4,7	
75	203,3		3,7	
45	189,6		3,8	

Bei keinem dieser Versuche wurde eine Änderung des Wärmegleichgewichtes durch Licht wahrgenommen. Es wäre nur möglich, daß beide Gleichgewichte sehr nahe beieinander liegen, aber prinzipiell doch nicht dieselben sind. Die Schwankungen von 1 bis 2 *mm* liegen in den Fehlergrenzen. Genauere Messungen sollen noch ausgeführt werden. Da sowohl bei 500° C (W e i g e r t) als auch bei 345° C keine Änderung des Gleichgewichtes bemerkbar ist, wiewohl die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten sich bedeutend ändern, so ist dies vielleicht mehr als ein bloßer Zufall. Die Thermodynamik kann dazu nichts sagen, da durch Lichtabsorption eine von der Wärmebewegung unabhängige Energiezufuhr stattfindet. Notwendige, aber nicht hinreichende Bedingungen sind, daß $COCl_2$ kein Licht absorbiert, welches seine Dissoziationsenergie bedeutend überschreitet und daß die Phosgenzersetzung im Licht nach der Gleichung $-\frac{dCOCl_2}{dt} = [COCl_2] \cdot [Cl_2]$ läuft; dann ist allerdings $K = \frac{[CO] \cdot [Cl_2]}{[COCl_2]}$.

Ich versuchte auch, den Phosgenzerfall bei 360 bis 380° C durch Licht zu beschleunigen. Die Wärmereaktion setzte langsam ein, ohne durch Belichten merkbar in ihrer Geschwindigkeit beeinflußt zu werden. Das kam nicht überraschend, da 1 $h\nu$ maximal 1 Phosgenmolekül zersetzen kann und außerdem die Cl_2-Konzentration klein ist.

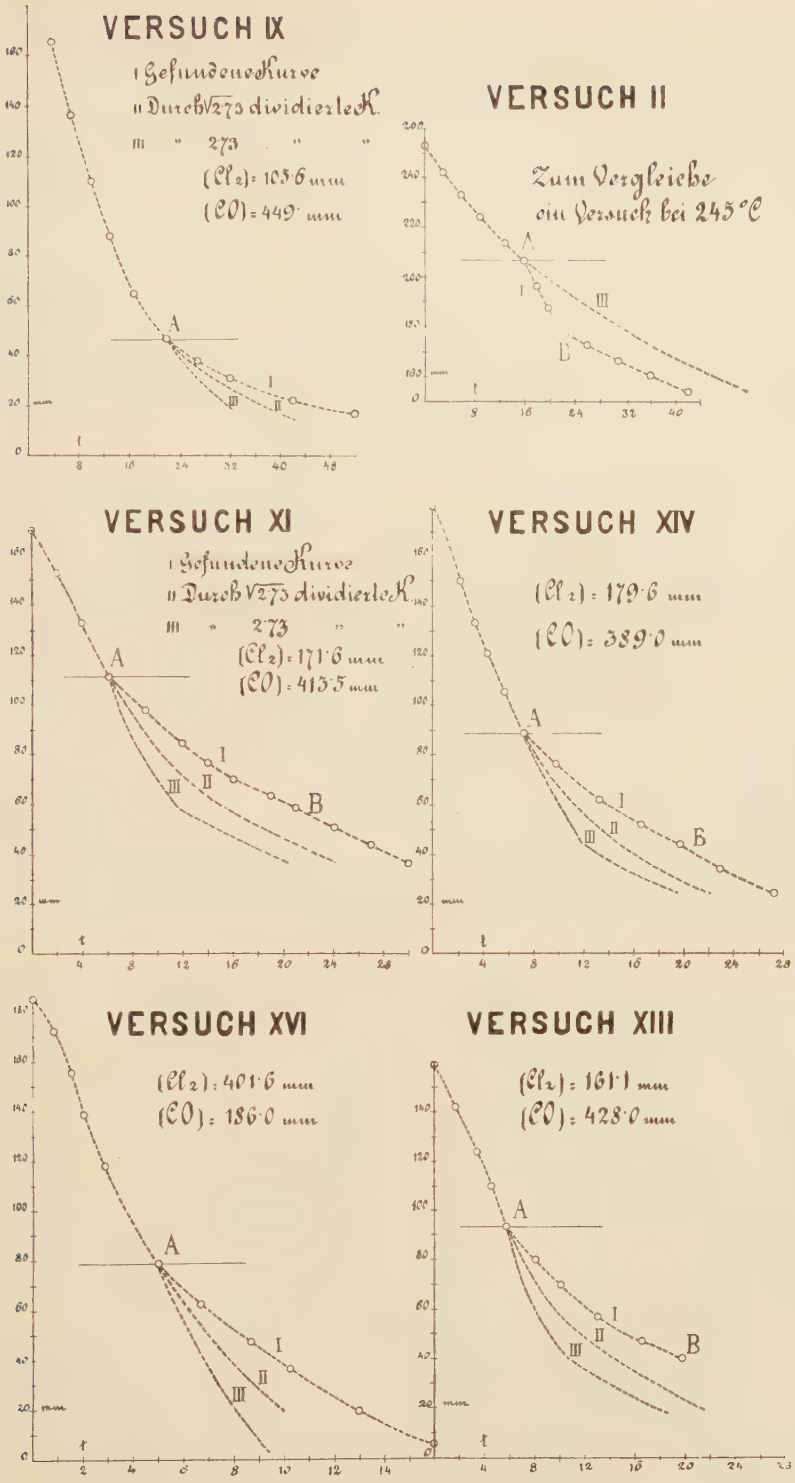
Nach S ü s s e n g u t h geht die Phosgenbildung im Licht bei Zimmertemperatur über Cl bzw. Cl_3. Da sich nun die Cl-Konzentration proportional der Wurzel der Lichtintensität einstellen muß, so prüfte

ich dies mit Blenden nach. Nun ist diese Reaktion gegen Sauerstoff sehr empfindlich. Da Süssenguth quantitative Messungen über O_2-Hemmung machte, so konnte ich den O_2-Gehalt meiner Gasmischung auf zirka 0,3 *mm* schätzen.

Bei diesen Versuchen ersieht man aus den Konstanten nicht so gut die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtintensität, wegen des erwähnten störenden Einflusses des Sauerstoffes. Auf graphischem Wege läßt sich die Abhängigkeit viel besser dartun.

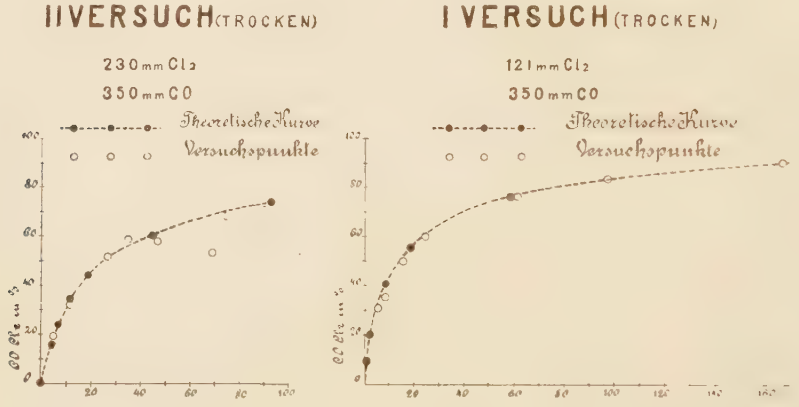
In den beigefügten Zeichnungen bedeutet die Ordinate die Konzentration von Cl_2 oder CO, und zwar ist immer das in geringerer Konzentration vorhandene Gas gemeint. Die Abszisse gibt die Reaktionszeit in Minuten an. Bei *A* teilt sich die Kurve in drei Äste (Versuch 9, 11, 13, 14, 16). An dieser Stelle wurde die Blende $\frac{1}{2{,}73}$ eingeschoben. Bei Versuch 11, 13, 14 wurde sie bei *B* entfernt. Die Abszisse zwischen *A* und *B* bzw. von *A* an wurde nun durch $\sqrt{2{,}73}$ verkürzt (Kurve *II*), die Kurve *III* durch 2,73. Man sieht deutlich, daß Kurve *II* sich ohne Knick anschließt, wodurch bewiesen ist, daß bei Zimmertemperatur die $COCl_2$-Bildung über Cl bzw. Cl_3 läuft. Zum Vergleich ist ein Versuch bei 245° C bezeichnet. Die Abszisse *A*—*B* mußte mit 2,73 gedehnt werden, da in diesem Intervall die Blende herausgenommen war und die Reaktionsgeschwindigkeit der Lichtintensität proportional ist.

Tramm fand, daß bei intensivster Trocknung die Phosgenbildung im Licht bedeutend langsamer von statten geht. Theoretische Überlegungen machten es nicht unwahrscheinlich, daß die Reaktion der bei 300° C im Licht analog verliefe. Die Apparatur, mit der ich diese Versuche machte, will ich nun ganz kurz beschreiben. Kohlenoxyd, nach der oben beschriebenen Art entwickelt, wurde von den letzten Resten O_2 gereinigt, indem ich es durch ein auf zirka 950° C elektrisch geheiztes Quarzrohr mit Graphitfüllung streichen ließ. Von nun an kam das Gas überhaupt nur mehr mit Quarz in Berührung. Feuchtigkeit wurde mit flüssiger Luft ausgefroren. Durch ein Zerschlageventil konnte die Verbindung mit den für die Belichtung zu füllenden pipettenförmigen Reaktionsgefäßen von annähernd 5 cm^3 Inhalt hergestellt werden (zuerst mit einem Mischgefäß). Chlor wurde äußerst rein und trocken erhalten, indem ich es zuerst in einer Menge von etwa 50 *g* in ein U-Rohr überdestillierte. Durch oftmaliges Fraktionieren erhielt ich schließlich einige Zehntelgramme eines sehr weitgehend gereinigten Chlors. Durch ein Zerschlageventil konnte auch hier die Verbindung mit den Reaktionsgefäßen (zuerst mit einem Mischgefäß) hergestellt werden. Misch- und Reaktionsgefäße waren einige Tage lang bei ständigem Erhitzen auf zirka 350° C mit einer Diffusionspumpe evakuiert worden. Durch eine Entladeröhre erfolgte keine Entladung, selbst wenn der Funke die gleiche Strecke durch atmosphärische Luft durchschlug. Die mit der Gasmischung gefüllten Reaktionsgefäße wurden verschieden lang belichtet und dann analysiert.


VERSUCH IX
I Gefundene Kurve
II Durch √273 dividierte K.
III " 273 " "
(Cl2) = 105·6 mm
(CO) = 449· mm
VERSUCH II
Zum Vergleiche
ein Versuch bei 245 °C
VERSUCH XI
I Gefundene Kurve
II Durch √273 dividierte K.
III " 273 " "
(Cl2) = 171·6 mm
(CO) = 413·5 mm
VERSUCH XIV
(Cl2) = 179·6 mm
(CO) = 389·0 mm
VERSUCH XVI
(Cl2) = 401·6 mm
(CO) = 186·0 mm
VERSUCH XIII
(Cl2) = 161·1 mm
(CO) = 428·0 mm

Das Reaktionsgefäß wurde unter Jodkalilösung geöffnet und das von Cl_2 in Freiheit gesetzte J_2 titriert. Vor dem Belichten war das Restgas CO, welches durch Auswägen mit Lösung bestimmt wurde. Die Jodkalilösung muß sehr verdünnt sein, damit keine Reaktion nach dem Schema $COCl_2 + 2\,HJ = CO + J_2 + H_2O$ stattfindet. Ein Lichtversuch mit gleichen Konzentrationsverhältnissen wurde bei 300° C gemacht; und nun wurde versucht, die beiden Kurven zur Deckung zu bringen. Das gelang in der Tat ganz gut.

Absolut läuft der feuchte Versuch etwa zwölfmal so schnell wie der trockene; allerdings hat das nur einen Sinn bei genauer Angabe der Lichtintensität. Falls nämlich die Trockenreaktion der Lichtintensität proportional ist, so nimmt die Spannung der Werte mit abnehmender Intensität zu. Der erste Versuch hat eine kleine Induktion. Beide Versuche laufen annähernd gleich schnell.



	R.-G.-Nr.	t	t (korr.)	$COCl_2$-Bildung in %
Versuch I.	1	5	—	—
	2	11	6	30
	3	15	10	36
	4	21	16	50
	5	30	25	60
	6	67	62	76
	7	103	98	83
	8	173	168	89

	R.-G.-Nr.	t	$COCl_2$-Bildung in %
Versuch II.	1	5	19
	2	11	33_5
	3	27	52
	4	35	59
	5	45	60
	6	60	55?
	7	75	68
	8	90	71

IV. Lichtabsorption des Chlors.

(Unter meinen Versuchsbedingungen.)

In der Arbeit von Halban und Siedentopf sind die Absorptionskoeffizienten des Chlors für die Wellenlängen von 254 bis 643 $\mu\mu$ mit größter Genauigkeit bekanntgegeben. Bei den photochemischen Reaktionen, die wir untersuchten, wurde als Lichtquelle eine Nitralampe benutzt, deren ultraviolette Strahlung durch eine zirka 6 *mm* starke Bleiglasplatte bis ungefähr 405 $\mu\mu$ weggefiltert wurde. Da aber gerade in diesem Wellenbereich der Absorptionskoeffizient des Chlors enorm wächst, so waren wir nicht sicher, ob nicht etwa ultraviolette Strahlung vorhanden sein könnte, die von geringer Chlorkonzentration schon zum größten Teil absorbiert, bei einer Reaktionsgeschwindigkeitsmessung, bei der die Lichtabsorption der Chlorkonzentration proportional gesetzt wird, eine falsche Reaktionsordnung vortäuschen könnte. Wir filtrierten bei den Absorptionsmessungen das Licht der Nitralampe zuerst mit Kupferammoniaklösung, welche nur die Strahlung von 400 bis 470 $\mu\mu$ durchläßt. Der Strahlungsschwerpunkt liegt hierbei etwa bei 455 $\mu\mu$. Dieses Filtern hatte den Zweck, die längeren Wellen, welche die Messung mit der Thermosäulenanlage nur sehr ungenau gemacht hatten, zu beseitigen. Die folgenden Messungen wurden mit der Apparatur des Dr. v. Kistiakowsky ausgeführt, dem ich für sein Entgegenkommen zu Dank verpflichtet bin. Das durch Kupferammoniak filtrierte Licht ließen wir durch die leere Zelle auf das Thermoelement fallen und bestimmten zuerst die Lichtabsorption, die durch ein dazwischengestelltes Bleiglas hervorgerufen wird. Von den unten angegebenen Zahlen ist jede das Mittel von drei innerhalb zehn Sekunden gemachten Ablesungen, um so die durch Zittern hervorgerufene Unsicherheit möglichst herabzudrücken; es wurde immer zwei Minuten belichtet, dann ausgedreht, dann wieder belichtet usw. und die Skalenausschläge eines Spiegelgalvanometers registriert. Die Quarzzelle, in die Chlor gefüllt wurde, war 20 *cm* lang.

Versuch I*a*.

Leer mit Bleiglas			Leer ohne Bleiglas		
D 56,1			L . . . 53,7		
	8,6			14,6	
L 47,5		$9{,}8_5$	D . . . 68,3		$13{,}3_5$
	11,1			12,1	
D 58,6			L . . . 56,2		
	9,7			14,3	
L 48,9		9,8	D . . . 70,5		13,5
	9,9			12,7	
D 58,8			L . . . 57,8		
	9,5			13,3	
L 49,3		$10{,}1_5$	D . . . 71,1		$12{,}7_5$
	10,8			12,2	
D 60,1			L . . . 58,9		
	9,7			13,9	
L 50,4		9,6	D . . . 72,8		13,0
	9,5			12,1	
D 59,9			L . . . 60,7		
				12,8	
Mittel . . . 9,85			D . . . 73,5		$12{,}4_5$
				12,1	
			L . . . 61,4		
				12,3	
			D . . . 73,7		12,3
				12,3	
			L . . . 61,4		
			Mittel . . . 12,90		

Das Bleiglas schwächt das Licht um 24%; da die Reflektion zirka 10% beträgt, so ist der Rest von 14% absorbierte ultraviolette Strahlung von 395 bis 405 μμ und es war also das bisher verwendete Bleiglasfilter nicht überflüssig, um so mehr, da ja die Kupferammoniaklösung schon im Bereich von 395 bis 400 μμ merkbar absorbiert.

Versuch II.

a) Mit Bleiglas 22 *mm* Cl_2.
Mittel von 9 Ablesungen (wie oben ausgeführt) . 9,50

b) Mit Bleiglas 52 *mm* Cl_2.
Mittel von 15 Ablesungen (wie oben) 9,14

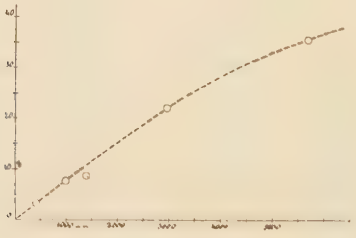
c) Mit Bleiglas 73 *mm* Cl_2.
Mittel von 9 Ablesungen (wie oben) 9,00

d) Mit Bleiglas 150 *mm* Cl_2.
Mittel von 8 Ablesungen (wie oben) 7,70

e) Mit Bleiglas 290 *mm* Cl_2.
Mittel von 7 Ablesungen (wie oben) 6,42

Absorption in Prozenten bei Durchgang durch 1 *cm* Cl_2 vom Druck p (in Millimetern):

440	*mm*	3,6%
1040	„	7,3%
1460	„	9%
3000	„	22%
5800	„	35%



Da die Gefäßdimensionen in unseren Versuchsanordnungen so gewählt sind, daß das Licht höchstens einen Weg von 3 *cm* im Gefäß zu durchlaufen hat, so kann man ohne merklichen Fehler die absorbierte Strahlung der eintretenden proportional setzen. Eine Stütze für diese Messungen sind auch die Konstanten der Versuche Nr. 4, 5, 6, 7.

V. Theorie.

Im folgenden soll eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit des Phosgens versucht werden, welche die Versuche bei Zimmertemperatur und hoher erklärt und auch einiges über Sauerstoffhemmung und Einfluß geringer Feuchtigkeitsmengen aussagt.

Empirisch gefundene Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit.

(Gl. I *a*) bei Zimmertemperatur:

$$\frac{dCOCl_2}{dt} = C\,[Cl_2]^{\frac{3}{2}} \cdot [CO]^{\frac{1}{2}}.$$

(Gl. I *b*) bei zirka 300° C:

$$\frac{dCOCl_2}{dt} = C\,[Cl_2]^2 \cdot [CO].$$

Hierbei ist angenommen, daß I absorbiert proportional ist I einfallend.

1. $Cl_2 + h\nu = Cl_2^*$.
2. $Cl_2^* + CO = CO^* + Cl_2$.
3. $Cl_2^* = 2\,Cl$.
4. $Cl + Cl_2 = Cl_3$.
5. $Cl_3 + CO = COCl_2 + Cl$.
6. $Cl_3 = Cl + Cl_2$.
7. $Cl + Cl = Cl_2$.
8. $Cl_2^* = Cl_2$.
9. $Cl_2^* + CO + Cl_2 = COCl_2 + Cl_2^*$.

Dies sind die Gleichungen, mit denen ich meine Versuche erklären kann. Es gibt allerdings noch einige, die von Haus aus ebenso wahrscheinlich sind, andere, die in die Reaktionsgeschwindigkeit nicht eingehen. Da sie nun keine Rolle spielen, habe ich sie hier nicht aufgenommen. So wären vielleicht zu erwähnen: $Cl^* + O_2 = O_2^* + Cl_2$, $Cl_2^* + CO + Cl_2 = COCl_2 + Cl_2$ usw., ferner die der Gleichung 9 entgegenlaufende Reaktion.

$$\left.\begin{aligned} +\frac{dCl}{dt} &= k_3\,[Cl_2^*] + (k_5\,[CO] + k_6) \cdot [Cl_3] \\ -\frac{dCl}{dt} &= k_4\,[Cl] \cdot [Cl_2] + k_7\,[Cl]^2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots \text{(Gl. II)}.$$

Nr. 9 kommt nicht in Betracht.

$$+\frac{dCl_2^*}{dt} = k_1\ I\ (abs.)$$

$$-\frac{dCl_2^*}{dt} = k_2\,[Cl_2^*]\,.\,[CO] + k_3\,[Cl_2^*] + k_8\,[Cl_2^*]$$

$$Cl_2^* = \frac{k_1\ I\ (abs.)}{k_2\,[CO] + k_3 + k_8} \quad \ldots\ldots \text{(Gl. III)}.$$

$$+\frac{dCl_3}{dt} = k_4\,[Cl]\,.\,[Cl_2];$$

$$-\frac{dCl_3}{dt} = [Cl_3]\,.\,(k_5\,[CO] + k_6);$$

$$Cl_3 = \frac{k_4\,[Cl]\,.\,[Cl_2]}{k_5\,[CO] + k_6} \quad \ldots\ldots \text{(Gl. IV)}.$$

(Gl. III) und (Gl. IV) in (Gl. II) eingesetzt, ergibt:

$$k_7\,[Cl]^2 = \frac{k_3\,[k_1\,.\,I\ (abs.)]}{k_2\,[CO] + k_3 + k_8}.$$

$$[Cl] = \sqrt{\frac{k_3\,.\,k_1\,.\,I\ (abs.)}{k_7\,(k_2\,[CO] + k_3 + k_8)}},$$

$$[Cl_3] = \frac{k_4\,[Cl_2]}{k_5\,[CO] + k_6}\sqrt{\frac{k_3 + k_1\,.\,I\ (abs.)}{k_7\,(k_2\,[CO] + k_3 + k_8)}}.$$

Um in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu kommen, brauche ich für Zimmertemperatur Gleichung 1 bis 7; für hohe Temperaturen Gleichung 1, 8, 9. Und so erhält man für die Gleichung bei Zimmertemperatur:

$$+\frac{dCOCl_2}{dt} = \frac{k_5\,[CO]\,k_4\,[Cl_2]}{k_5\,[CO] + k_6}\sqrt{\frac{k_3\,k_1\,J\ (abs.)}{k_7\,(k_2\,[CO] + k_3 + k_8)}}.$$

Es muß nun $k_2\,[CO] \gg k_3 + k_8$ sein. Der weitaus größte Teil des Cl_2^* wird also desaktiviert, ohne zur Reaktionsgeschwindigkeit beizutragen. K_6 ist $0{,}7\,.\,10^4$mal so groß wie k_4. Zwar ist mit großer Sicherheit $k_4 < k_5$, da k_5 eine Austausch- und k_4 eine Additionsreaktion ist. k_5 ist sehr nahe bei 1. Immerhin ist k_6 noch lange $\gg k_5\,[CO]$. Das heißt aber auch, daß Cl_3 in den meisten Fällen ohne Zusammenstoß zerplatzt, da seine Lebensdauer kleiner ist als die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen.

Machen wir nun die erlaubten Vernachlässigungen, so erhält man:

$$\frac{dCOCl_2}{dt} = \frac{k_5\,.\,k_4\,[Cl_2]\,.\,[CO]}{k_6}\sqrt{\frac{k_5\,.\,k_1\,.\,I\ (abs.)}{k_7\,.\,k_2[CO]}}$$

(Formel von Süssenguth).

In der Formel Süssenguths sind alle Konstanten berechenbar oder lassen sich doch wenigstens mit mäßigen Fehlergrenzen schätzen. Man kann nun ausrechnen, wieviel $COCl_2$-Moleküle sich pro Sekunde bilden und dies mit dem Experiment vergleichen. Ich will an dieser Stelle nicht auf die einzelnen Zahlen eingehen, auch nicht die Dimension der Formel diskutieren. Gezeigt werden soll nur, daß Theorie und Experiment zu demselben Ergebnis führen.

$$\frac{d\,[COCl_2]}{dt} = k_5 \cdot CO \cdot Cl_2 \cdot \frac{k_4}{k_6} \sqrt{\frac{k_3 \cdot k \cdot I}{k_2 \cdot CO \cdot k_7}}$$

$$\frac{1}{4} \cdot 3 \cdot 10^{35} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}\, 1{,}4 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-1} \cdot 2 \cdot 10^{-16} \cdot 3 \cdot 10^{8} =$$

$$= \mathbf{1 \cdot 6{,}10^{20}}\ \textbf{Moleküle pro Sekunde.}$$

Und das Experiment ergibt (Ausbeute nach Bonhöffer):

$$\frac{15}{760} \cdot \frac{1}{60} \cdot 6 \cdot 10^{23} = \mathbf{2 \cdot 10^{20}}\ \textbf{Moleküle.}$$

Natürlich ist der wahrscheinliche Fehler bedeutend größer.

Für die Reaktion bei zirka 300° erhalten wir nun:

$$\frac{dCOCl_2}{dt} = \frac{k_9 \cdot k_1 \cdot I\ (abs.)\ [Cl_2]^2\ [CO]}{k_2\ [CO] + k_3 + k_8}$$

und mit den Vernachlässigungen

$$\frac{\mathbf{k_9 \cdot K_1 \cdot I\ (abs\ .\ [Cl_2]^2\ [CO]}}{\mathbf{k_8}}.$$

Es hat den Anschein, als ob es zwei Arten von angeregtem Cl_2 gäbe. Bei Zimmertemperatur ist die überwiegend, die in Atome zerplatzen kann und durch O_2 und CO desaktiviert wird. Daß O_2 und CO qualitativ gleicherweise wirken, hat wohl seinen Grund in den sehr ähnlichen Bau dieser Moleküle. Ich halte es für möglich, daß, falls keine Feuchtigkeit vorhanden ist, und so das Dipolmoment des H_2O-Dampfes das Zerplatzen nicht ermöglicht, diese Art von Cl_2 desaktiviert wird, ohne jedweden Beitrag zu der Reaktionsgeschwindigkeit geliefert zu haben. Die andere Art kann mit CO und Cl_2 im Dreierstoß reagieren. Bei 300° C ist sie so vorherrschend, daß ein Zusatz von O_2, welcher nur die erste Art desaktiviert, keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Da die zweite Art auf Kosten der ersten mit steigender Temperatur zunimmt, so sind vielleicht Schwingungsquanten dafür verantwortlich zu machen. Dafür spricht auch die spezifische Wärme von Cl_2. Wie man sieht, kommt die Reaktion bei Zimmertemperatur dadurch zustande, daß Cl_3 mit CO in einer Austauschreaktion reagieren.

Es könnte allerdings auch ein Dreierstoß Cl, Cl_2, CO sein, was hier kaum zu entscheiden ist. Wegen der oben beschriebenen Zahlenübereinstimmung ist dies aber sehr unwahrscheinlich. Das hemmende Moment ist bei Zimmertemperatur der Zusammenstoß $Cl_2^* + CO = Cl_2 + CO^*$; in Analogie kann man sich leicht vorstellen, daß eine Reaktion $Cl_2^* + O_2 = Cl_2 + O_2^*$ vorkommt. O_2^* reagiert nach einem zur Zeit noch nicht bekannten Schema mit CO zu CO_2. Das CO^* macht sich nicht weiter bemerkbar; denn selbst wenn es mit Cl_2 zu $COCl_2$ reagiert, so könnte man es neben den anderen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht nachweisen. Bei hoher Temperatur ist allein das Abklingen von angeregtem Cl_2 für das Aufhören der Reaktion verantwortlich zu machen. Es erfolgen ausschließlich elastische Zusammenstöße; selbst bei Phosgenbildung muß in überwiegender Mehrheit angeregtes Cl_2 den Dreierstoß überleben. Es ist daher nicht verwunderlich, daß auch die hemmende Wirkung des Sauerstoffes sich nicht mehr bemerkbar macht. Es ist übrigens sehr interessant und vielleicht auch kein bloßer Zufall, daß Cl_2^* durch die Reaktion nicht verbraucht wird und daß auch das Wärmegleichgewicht sich nicht im Lichte verschiebt. Der Wassereinfluß bei hoher Temperatur dürfte ohne Belang sein, da ja in die Reaktion atomarmes Cl nicht eingeht. Die Tatsache, daß bei 250° C bei vorhandenen 10 *mm* O_2 eine weitere Zugabe von O_2 keine nennenswerte Wirkung hat, ist mit den zwei Arten von angeregtem Cl_2^* sehr gut in Einklang zu bringen. Von den Cl_2^* erster Art werden fast alle schon durch 10 *mm* O_2 desaktiviert, bevor sie Gelegenheit zum Zerplatzen haben. Bei Zimmertemperatur findet Süssenguth, daß k von $2{,}6 \cdot 10^4$ auf $0{,}7 \cdot 10^4$ fällt, wenn man 1 *mm* O_2 zugibt, bei 5 *mm* O_2 fällt k auf $0{,}4 \cdot 10^4$, bei 10 *mm* O_2 auf $0{,}3 \cdot 10^4$. Extrapoliert man auf viel O_2, so kommt man auf zirka ein Zwölftel der sauerstofffreien Reaktion, eine Zahl, die ich oben als Bruchteil der Trockenreaktion von der feuchten angegeben habe.

Man kann auch die Phosgenreaktion auf andere Art formulieren, indem man folgende Gleichungen aufstellt (bei 300° C):

1. $Cl_2 + h\nu = Cl_2^*$;
2. $Cl_2^* = Cl_2$;
3. $Cl_2^* + CO = COCl_2^*$;
4. $COCl_2^* \quad Cl_2^* + CO$;
5. $COCl_2^* = COCl_2$;
6. $COCl_2^* + Cl_2 = COCl_2 + Cl_2^*$.

Die Rechnung ist analog den früheren zu machen und ergibt:

$$\frac{dCOCl_2}{dt} = [Cl_2] \cdot [CO] \frac{I\,(abs.) \cdot k_1 \cdot k_3}{k_2 (k_4 + k_5 + k_6 [Cl_2]) + k_3 \cdot k_5 [CO]},$$

und da $k_4 \gg k_5 + k_6 [Cl_2]$ ist und ferner $k_3 \sim k_4$, so erhält man das gleiche Resultat wie früher:

$$\frac{dCOCl_2}{dt} = \frac{[Cl_2] \cdot [CO]\ k_1 \cdot I\ (abs.)}{k_2}.$$

Während früher Dreierstöße die Reaktion erfolgen ließen, haben wir es hier mit einem Gleichgewicht $COCl_2^* \rightleftharpoons CO + Cl_2^*$ zu tun. Letzten Endes läuft es aber auf das gleiche hinaus, da ein Zusammenstoß $Cl_2 + COCl_2^*$ erfolgen muß. Außerdem ist diese Vorstellungsweise spezieller, denn in der früher entwickelten kann man sich auch vorstellen, daß Cl_2^* auch auf eine gewisse Entfernung hin wirksam ist. Da die Phosgenbildung im Licht durch das Abklingen des Cl_2^* zum Stillstand kommt, so kann man auch die Gleichung durch eine Exponentialfunktion ableiten. (Dies war auch die ursprüngliche Form meiner Ableitung.) Dabei ersieht man erstens, daß k_8 der reziproke Wert der Anzahl der Phosgenmoleküle ist, die pro $h\nu$ entstehen. Zweitens, daß nur Dreierstöße die Reaktion erklären können, was ja bei einer dritten Ordnung nicht anders zu erwarten ist.

Ich will jetzt zum Schluß noch auf eine Beziehung zu sprechen kommen, die in der Gegend von 300° C zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem thermodynamischen Gleichgewicht besteht (falls die Versuche von Weigert und mir richtig sind, was kaum zu bezweifeln ist). Wir haben nämlich gefunden, daß das Wärmegleichgewicht durch Belichten nicht verschoben wird. Die Dissoziationsenergie von $COCl_2$ beträgt etwa 26.000 Cal. Der Wärmeinhalt und die (mittlere) kinetische Energie sind klein dagegen. Bei Phosgenzerspaltung wird Cl_2^* den größten Teil der 26.000 Cal. bestreiten müssen. Es dürfte auf 1 $h\nu$ absorbiert höchstens 1 $COCl_2$ zerspalten werden, da ja noch ein Spielraum für die Konzentrationsabhängigkeit da sein muß. Daraus erhält man eine obere Grenze für die Reaktionsgeschwindigkeit der $COCl_2$-Bildung im Licht. Das Gleichgewicht ist durch Messungen und die Thermodynamik gegeben, und von da aus kann man mit der gefundenen Ordnung auf die Anfangsgeschwindigkeit extrapolieren. Heisenberg gibt in seiner Doktorarbeit an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Steigerung der Temperatur von 266° und 333° C auf ein Zwölftel fällt. Außerdem kann man nach Bonhöffers Messungen bei Zimmertemperatur die Ausbeute pro $h\nu$ bei 266° C (200 *mm* Cl_2, 200 *mm* CO) auf 200 bis 500 Moleküle $COCl_2$ schätzen. Die Gleichgewichtskonstanten bei 266° und 333° C betragen nach Bodenstein und Plaut $Kp = 0{,}24$, 4,1; die Ausbeute auf 1 $h\nu$ errechnet sich auf rund 800 Moleküle bei 266° C, gegenüber 200 bis 500 bei 266° C geschätzten. Diese Betrachtungsweise steht auch in Einklang mit der Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur stark abnimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit fällt berechnet größenordnungsmäßig auf denselben Teil, wie Heisenberg experimentell fand.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Ergebnisse der Arbeiten von Weigert, Süssenguth und Heisenberg bestätigt.

2. Es wird bewiesen, daß die Phosgenbildung bei Zimmertemperatur über Cl-Atome bei 200 bis 350° C über angeregte Cl_2-Moleküle läuft.

3. Es wird der Effekt der Trocknung bestätigt und eine Reaktionsordnung angegeben.

4. Es wird eine Theorie der Phosgenreaktion gegeben, bei der zahlenmäßige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besteht.

5. Es wird gezeigt, daß unter meinen Versuchsbedingungen die vom Chlor absorbierte Energie der eingestrahlten proportional ist.

Literaturangabe.

Bütefisch, Dissertation. Hannover 1920.

Chapman und Gee, Journal of the Ch. Soc. 99. 1911, S. 1726.

Coehn und Jung, Ber. 56, S. 455 und 696.

Halban, Zeitschr. f. Elektrochem. 27. 1921, S. 496.

Meyer-Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. 42. 1903, S. 257.

Bodenstein M. und Plaut H., Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 110.

Tramm, Zeitschr. f. physik. Chem. 105. 1912, S. 356.

Weigert, Ann. d. Phys. 24. 1907, S. 55.

Heisenberg, Dissertation. Berlin 1925.

Süssenguth, Dissertation. Hannorver 1925.

Bonhöffer, Zeitschr. f. Physik, 13. S. 94 bis 105.

Lebenslauf.

Ich, Paul Harteck, Sohn des Sektionschefs Dr. Josef Harteck, bin am 20. Juli 1902 in Wien geboren.

Ich besuchte das Schottengymnasium in Wien und machte 1921 das Abitur mit Auszeichnung. Ich studierte hierauf vier Semester Chemie an der Wiener Universität und war im dritten und vierten Semester außerdem Demonstrator bei Hofrat Professor Wegscheider. Im Wintersemester 1923 studierte ich in Berlin. Im Sommer 1924 begann ich meine Doktorarbeit bei Professor Bodenstein, zuerst über Chlordioxyd und dann über Phosgen. Mit dieser, der zweiten Arbeit bin ich im Begriffe zu promovieren.

Paul Harteck.